

УДК 678.32

В.А.Самойлов, А.Д.Синегибская, Т.А.Донская
(Братский индустриальный институт)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ "КАРАМЕЛЬЮ", В ПРОИЗВОДСТВЕ ТВЕРДЫХ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

Для модификации фенолоформальдегидных смол, используемых в производстве древесноволокнистых плит (ДВП), ранее использовали щелочной сульфатный лигнин, шлам-лигнин и талловый лигнин [1].

Показатели ДВП, полученных на основе фенололигнинформальдегидных смол, отвечали требованиям ГОСТ 4598-86. Модифицированные смолы отличались пониженным содержанием формальдегида и фенола, но имели низкую концентрацию (25...37%). Авторы на основе проведенных исследований разработали технологию получения фенололигнинформальдегидной смолы ФЛА-2, которую использовали в качестве связующего для ДВП из лиственной и низкосортной древесины [2].

К числу побочных продуктов сульфатно-целлюлозного производства Братского ПО лесопромышленного комплекса относится "карамель" (лигносодержащее вещество). "Карамель" образуется при кислотной инверсии и охлаждении предгидролизатов в производстве сульфатной кордной целлюлозы с предгидролизом, удаляется из инверторов механическим способом и, поскольку пока не находит применения, вывозится на свалку или частично утилизируется сжиганием.

Общее количество "карамели", выделяемой в инверторах из предгидролизатов, составляет, по данным ПО БЛПК, 5...7 тыс.т в год.

"Карамель" представляет собой темно-коричневую углеподобную хрупкую массу, легко размалываемую механически в порошок.

Влажность технологического продукта составляет 15...40%. По нашим данным, в состав "карамели" входят, %: лигнин ~90;

Водорастворимые вещества ~2, смолы и жиры 1,5...1,7, зола 0,2...0,4. При исследовании элементного состава найдено С 62...64, Н 5...6%. В составе функциональных групп обнаружено $\text{ОН}_{\text{фен}} \sim 3$, $\text{COOH} \sim 1$, $\text{CO} \sim 2,3...2,8\%$.

Растворимость "карамели" в 1 н растворе NaOH составляет 90...97%, водная вытяжка (1 г "карамели" в 100 мл кипящей воды) имеет pH 3,0...3,5.

Прямыми подтверждениями присутствия лигнина в осадке предгидролизата являются определение в "карамели" метоксильных групп (10,2%) и выход ванилина (8,0%) после ее нитробензольного окисления [3]. По данным авторов этой работы, в осадке предгидролизата присутствует не менее 70...80% лигнина. В составе функциональных групп были обнаружены не только фенольные гидроксильные группы (до 5,1%), но и метилольные группы (10,2%).

Учитывая лигнинную природу "карамели" и достаточно заметную массовую долю в ней реакционноспособных метилольных и фенольных гидроксильных групп, мы предлагаем использовать осадок предгидролизата для модификации фенолоформальдегидных смол. В качестве основы для модификации была выбрана фенолоформальдегидная смола СФЖ-3013, применяемая в производстве фанеры и ДВП ПО БЛПК. В серии предварительных экспериментов была изучена зависимость физико-механических свойств фенололигнинформальдегидных смол от соотношения компонентов фенол: формальдегид: "карамель": едкий натр соответственно 1 : (0,9...1,1) : (0,4...1) : (0,3...0,6).

При синтезе модифицированных фенолоформальдегидных смол использовалась "карамель" после предварительного ее размалывания до частиц со степенью дисперсности 0,15...0,25 мм.

В результате проведенных исследований разработана рецептура фенололигнинформальдегидной смолы с частичной заменой фенола "карамелью" на 30, 40 и 50%. Соответственно фенололигнинформальдегидные смолы получили название ФЛФС-30, ФЛФС-40 и ФЛФС-50.

Конденсация предложенных смол производилась следующим образом. В соответствии с рецептурой и нормами загрузки при непрерывном перемешивании в трехгорлую колбу загружали фенол, "карамель", воду и едкий натр. Температуру реакционной смеси поднимали и поддерживали в пределах 40...42°C до полного растворения "карамели". В образовавшийся раствор добавляли первую порцию формалина, нагревали реакционную смесь в течение 15...20 мин до 80...85°C и выдерживали 40...45 мин, а затем за 10...15 мин осторожно доводили до кипения. Кипячение реакционной смеси продолжали 10 мин. Полученные продукты конденсации охлаждали до 80...85°C, вводили вторую порцию формалина, повышали температуру до 85...90°C и выдерживали при этой температуре в течение 10...30 мин для получения смолы вязкостью 50...130 с по ВЗ - 4. Физико-химические свойства получаемых по этому режиму конденсации ФЛФС представлены в сравнении со свойствами смолы СФЖ-3013. Показатели, характеризующие качество смолы, определялись в соответствии с ГОСТ 20907-75 "Смолы фенолоформальдегидные жидкие".

Почти по всем показателям фенолглинформальдегидные смолы превосходят показатели смолы СФЖ-3013 и удовлетворяют требованиям ГОСТ 20907-75 (см.с.96).

Отличительными особенностями исследуемых ФЛФС являются низкая массовая доля свободного формальдегида и пониженная массовая доля свободного фенола, что обеспечивает этим смолам заметное преимущество перед смолой СФЖ-3013. Низкая токсичность предлагаемых смол может улучшить санитарно-гигиенические условия их производства и применения.

Модифицированные "карамелью" фенолоформальдегидные смолы (ФЛФС-30, ФЛФС-40 и ФЛФС-50) использовали в производстве твердых древесноволокнистых плит. С этой целью в древесное волокно, полученное из древесины хвойных пород со степенью размола 24 С, концентрацией массы 1,9%, добавляли серную кислоту до pH 4,0...4,2, затем парафиновую эмульсию в количестве 0,5% и исследуемые смолы в количестве 0,4, 0,8 и 1,2% к массе абсолютно сухого волокна. Массу тщательно перемешивали и загружали

Электронный архив УГЛТУ

	СФЖ-3013	ФЛФС-30	ФЛФС-40	ФЛФС-50
Вязкость по ВЗ-4,с	40...130	85	92	98
Массовая доля, % :				
нелетучих веществ (сухой остаток).....	39...43	41	43	45
свободного фенола, не более.....	0,18	0,12	0,11	0,09
свободного формальдегида, не более.....	0,18	0,01	0,02	0,03
щелочи.....	4,5...5,5	4,9	5,4	5,1
бромируемых веществ	11...15	12,1	11,7	10,5
Предел прочности слоя фанеры после кипячения в воде в течение 1 ч, МПа, не менее ...	1,5	1,8	1,9	1,2
Срок хранения при 5...20°C, мес.	2...3		2	

в отливную машину для обезвоживания и формования влажного ковра. Влажные плиты прессовали при температуре 186°C, давлении 25 МПа в течение 10 с и сушили при давлении 5 МПа в течение 300 с. Затем древесноволокнистые

плиты выдерживали при температуре 170°C в течение 4 ч. Из полученных ДВП вырезали образцы соответственно ГОСТ 19592-80. Проверку прочности на изгиб производили на испытательной машине по ГОСТ 7855-74. Водопоглощение и набухание определяли через 24 ч после выдерживания их в воде при 20°C. Результаты испытаний приведены в таблице.

Из полученных данных следует, что при использовании модифицированных "карамелью" фенолоформальдегидных смол предел прочности на изгиб полученных ДВП повышается на 20...28%, набухание и водопоглощение остаются в пределах нормы и соответствуют требованиям ГОСТ 4598-74 при расходе исследуемых смол 0,8...1,2% к абсолютно сухой массе волокна.

Физико-механические показатели ДВП

ДВП, про- клеенные ФЛФС	Расход смолы, % к абс. сухой мас- се волокна	Предел проч- ности на из- гиб, МПа	Набуха- ние, %	Водопогло- щение, %
СФЖ-3013	0,4	37,0	22,5	32,7
	0,8	41,5	18,4	28,6
	1,2	39,5	14,9	23,4
ФЛФС-30	0,4	46,9	20,9	30,3
	0,8	50,7	18,1	27,2
	1,2	49,4	16,0	25,1
ФЛФС-40	0,4	46,4	21,1	30,8
	0,8	49,7	18,3	28,1
	1,2	48,4	16,4	25,7
ФЛФС-50	0,4	44,7	21,6	32,1
	0,8	46,4	18,8	29,1
	1,2	45,6	17,0	26,8
ДВП (ГОСТ 4598-86)	—	35...40	не более 20	не более 30

Рекомендуется использовать феноллигнинформальдегидную смолу ФЛФС-30 в производстве твердых ДВП, физико-механические показатели которых заметно превосходят показатели ДВП (ГОСТ 4598-74) и ДВП на основе смолы СФЖ-3013.

При расчете технико-экономических показателей установлено, что применение в производстве ДВП феноллигнинформальдегидной смолы ФЛФС-30 взамен СФЖ-3013 позволило бы ПО БЛПК иметь экономический эффект не менее 100 тыс.руб. в год.

Таким образом, модификация фенолоформальдегидной смолы "карамелью" целесообразна не только из-за повышения качества ДВП и улучшения санитарно-гигиенических условий их производства, но и экономически.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколова А.А., Жданова Р.С. Твердые древесноволокнистые плиты на феноллигнинформальдегидных смолах: Экспресс-информ.; Вып.7. М: ВНИПИЭИлеспром, 1982. 15 с.

2. Получение смол на основе технических лигнинов и применение их в производстве древесноволокнистых плит/ Соколова А.А., Жданова Р.С., Шулепина Н.А., Антонова В.М.// Исследование и комплексное использование побочных продуктов сульфатного целлюлозного производства: Тез.докл. все-союзной науч.-техн.конф. Архангельск, 1983. С.38-39.

3. Шарков В.И., Непенин Ю.Н. Трудности производства кордной целлюлозы на сибирских комбинатах.//Материалы научно-технологического факультета/ЛТА. Л., 1968. С.23